http://pmse.scu.edu.cn

基于流变特性研究高浓度聚丙烯腈/二甲基亚砜溶液的均匀稳定性

王会杰[1]，和淑倩[1]，葛宏飞[1]，沈志刚[2]，张 玥[1]，张玉梅[1]
（1. 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室，上海 201620；2. 中国石化上海石油化工研究院，上海 201208）

摘要：提高聚丙烯腈（PAN）纺丝液浓度一方面可以提高纺丝效率，另一方面还可以提高纺程丝条承受张力的能力，从而有望提高纤维的结构致密性和力学性能；但是提高浓度会影响溶液的稳定性和可纺性，为此文中制备了质量分数为21%~31%的聚丙烯腈/二甲基亚砜（PAN/DMSO）溶液，通过流变性能来判断PAN/DMSO溶液浓度与其均匀稳定性的关系。结果表明，采用水相沉淀法制备的黏均分子量为7.6×10^{4}的PAN，在用DMSO进行溶解时，对PAN的溶解能力较强，充分溶解后，溶液质量分数可达31%。质量分数21%~26%的PAN/DMSO溶液在低频区的稳态表观黏度与动态复数黏度曲线基本吻合，且在0~80 ℃温度范围内未发生凝胶化转变，表明21%~26%的PAN/DMSO溶液是均匀稳定的；而29%和31%的PAN/DMSO溶液具有较高的黏弹性，分别在3.4 ℃和10.3 ℃发生了低温凝胶转变，显示出非均相溶液特征，其中，31%的PAN/DMSO溶液产生了化学凝胶。因此，从纺丝溶液的均匀稳定性来考虑，建议PAN/DMSO溶液质量分数应控制在29%以下。

关键词：聚丙烯腈；二甲基亚砜；高浓度；流变特性；凝胶化
中图分类号：TQ342$^+$.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0090-07

碳纤维作为一种力学性能优异的新材料在航空航天、医疗器械、国防安全等领域的应用备受关注，目前聚丙烯腈（PAN）基碳纤维占碳纤维总产量的90%以上[1]。优质的碳纤维原丝是生产高性能碳纤维的前提，而高致密性是优质原丝的普遍特征和必要条件。所以，纤维致密化是提高碳纤维强度的主要技术措施之一，也是制备高性能碳纤维的基本思路[2]。提高原丝致密性的主要措施有优化共聚组分、提高PAN相对分子质量、提高纺丝液浓度、采用温和的凝固条件、多级拉伸等[3,4]。其中，通过提高纺丝液浓度来提高原丝致密性是最有效的手段之一。提高纺丝液浓度使纺丝液黏度增加，在纺丝过程中可以承受更大的喷丝头牵伸比从而使纤维总牵伸倍数提高，有利于提高碳纤维原丝的致密性。

但是，由于PAN分子链间的强偶极作用，且用于碳纤维原丝制备的PAN黏均分子量通常大于5×10^4，所以高浓度PAN的溶胀和溶解较为困难，严重影响高浓度PAN纺丝液的稳定性及成品丝的质量[5]。目前制备高性能碳纤维原丝常用的溶剂为二甲基亚砜（DMSO）。已有研究[6~8]表明提高温度可以促进PAN在DMSO中的溶解，PAN(黏均分子量(5~7.6)×10^4)溶液质量分数可以达到27%，但浓度增加会使PAN溶解变得困难，容易造成溶液黏度不均。关于PAN/DMSO纺丝液的黏度特性研究也有相关报道[9~11]，其结果表明，PAN/DMSO纺丝液的黏度受相对分子质量、浓度、温度和剪切速率等因素的影响较大，纺丝液黏度随着PAN相对分子质量和浓度的提高呈上升趋势，而随温度和剪切速率的提高呈下降趋势，分子链的运动状况及分子间的缠结是这种关系存在的根源。但现有研究并没有明确提出高浓度PAN纺丝液中分子链运动及分子间相互作用的变化规律。因此有必要对PAN在DMSO

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0191
收稿日期：2022-11-16
通讯联系人：沈志刚，主要从事茂金属催化剂制备和聚合工艺研究，E-mail: szg@sript.com.cn；
张玉梅，主要从事化学纤维研究，E-mail: zhangym@dhu.edu.cn

中的溶解性及PAN/DMSO溶液的流变特性进行深入研究，基于此，本文制备了质量分数21%~31%的高浓度PAN/DMSO溶液，通过流变性能测试，研究了不同浓度PAN/DMSO溶液的黏弹特性及溶液稳定性，为高浓度PAN/DMSO溶液的纺丝工艺设计提供依据。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

PAN粉末：中国石化上海石油化工股份有限公司，黏均分子量为7.6×10^4，第二单体为丙烯酸甲酯，丙烯腈与丙烯酸甲酯的摩尔比为95.5∶4.5；DMSO：分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；二甲基甲酰胺（DMF）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2　PAN/DMSO溶液制备

聚丙烯腈粉末在70 ℃真空干燥12 h，在60 ℃溶解40~60 min，溶解搅拌速度10 r/min，配制PAN质量分数为21%，23%，26%，29%和31%的5种PAN/DMSO溶液。

1.3　测试与表征

1.3.1　偏光显微镜分析：使用滴管将配置好的不同浓度的PAN/DMSO溶液滴1滴在载玻片上，用盖玻片盖住（注意不能有气泡），然后将其放在载物台上，利用偏光显微镜观察溶液的溶解程度与均匀性。

1.3.2　PAN/DMSO溶液流变性能测试：采用奥地利安东帕有限公司Physica MCR301高级旋转流变仪对PAN/DMSO溶液进行流变性能测试，半导体控温，温度范围 −20～200 ℃，控温精度±0.01 ℃。选择直径25 mm的转子，间距为1 mm。测试过程中，为防止样品吸水及溶剂挥发影响实验结果，需要在样品接触空气的自由表面涂上一层硅油。

1.3.3　稳态流变分析：稳态扫描剪切速率范围为0.01～1000 s^{-1}，测试温度50～80 ℃，以10 ℃为间隔。

1.3.4　动态流变分析：在固定频率下（3.14 rad/s）先进行应变扫描，确定溶液的线性黏弹区（LVE）；取线性黏弹区的一个应变值（一般为线性黏弹区的2%~10%）作为频率扫描的应变振幅，然后进行频率扫描，频率为0.1~628 rad/s。在线性黏弹区内取一个应变值作为温度扫描的应变振幅，固定角频率（3.14 rad/s，6.28 rad/s和9.42 rad/s）进行温度扫描，温度范围为0～80 ℃，降温速率2 ℃/min。

1.3.5　PAN溶液凝胶含量测试：使用沈阳市司乐机器制造厂TC-218型匀胶机将不同浓度的PAN/DMSO溶液制成PAN薄膜，浸入60 ℃水浴中凝固，用索氏提取器将PAN薄膜中残留DMSO提取出来后放入烘箱干燥；PAN薄膜干燥后剪碎，溶于DMF中（比例为每0.1 g PAN用20 mL DMF溶解）。由式（1）计算PAN溶液中凝胶的含量

$$M=\frac{m_1}{m_2} \tag{1}$$

式中：M——凝胶含量，%；m_1——薄膜溶解后溶液中白色絮状物的质量，g；m_2——PAN薄膜的质量，g。

2　结果与讨论

2.1　PAN浓度对PAN溶解性的影响

Fig.1是不同PAN质量分数的PAN/DMSO溶液照片及相应的偏光显微镜图片。由Fig.1可见，不同浓度的PAN/DMSO溶液均呈透明状态，在偏光显微镜下观察，视野内呈黑色，没有亮点出现，即PAN在DMSO中完全溶解。

2.2　PAN浓度对PAN/DMSO溶液流变性能的影响

2.2.1　稳态流变性能：不同浓度的PAN/DMSO溶液

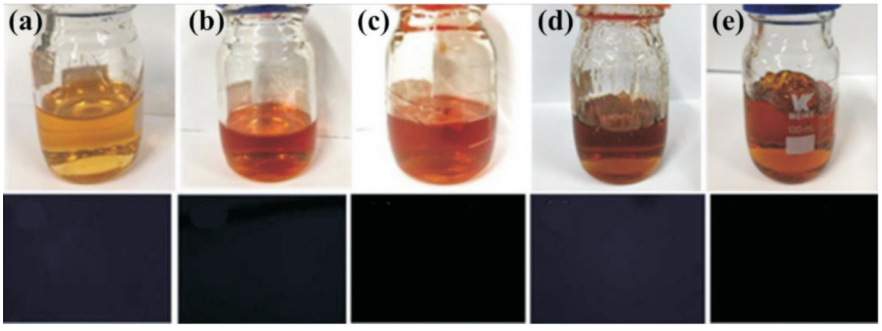


Fig. 1　Pictures of samples and polarized microscope of PAN/DMSO solutions with different mass fractions
(a): 21%; (b): 23%; (c): 26%; (d): 29%; (e): 31%

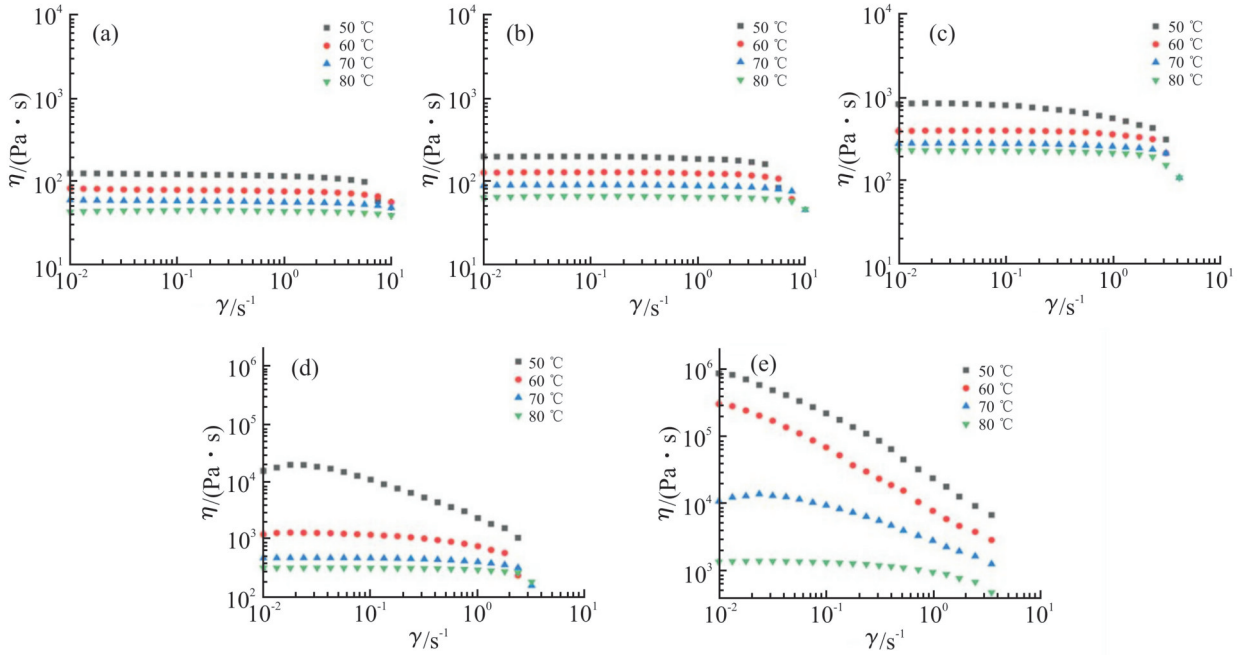


Fig. 2 Relationship between viscosity and shear rate of PAN/DMSO solutions with different mass fractions at different temperatures
(a): 21%; (b): 23%; (c): 26%; (d): 29%; (e): 31%

在不同温度时溶液黏度与剪切速率之间的关系由Fig.2所示。21%~26%的PAN/DMSO溶液在低剪切速率区都表现出牛顿流体特性，表观黏度基本不随剪切速率的变化而变化。当剪切速率达到一定值时，溶液黏度降低，出现切力变稀的现象，主要原因是剪切作用使分子链发生了一定的解缠结，减少了分子链的物理交联，导致黏度下降；同时，大分子链的取向作用增强，分子链传送动量的能力降低，流层间的牵引力减小，也导致黏度下降。此外，随着温度升高，溶液表观黏度降低，牛顿平台区变长，即溶液的剪切变稀点向高剪切速率移动，主要原因是氰基之间通过耦合作用产生的物理缠结在解缠结之后进行了缠结点的重建，温度的升高加剧了分子链的运动，有助于缠结点的重建，使得PAN/DMSO剪切变稀的现象有所减缓。对于29%及31%的PAN/DMSO溶液，在较低温度时，稳态测试中出现了爬杆效应，表现出较高的弹性。

利用三参数Carreau黏度模型(如式(2)所示)来拟合PAN/DMSO溶液的流变数据，可以得到溶液的零切黏度(η_0)，其与浓度的关系如Fig.3所示，可以较为直观地看出PAN/DMSO溶液的零切黏度随溶液中PAN浓度的增加而增大，特别是当PAN质量分数超过29%时，溶液的零切黏度增加幅度明显提升。

$$\eta(\gamma)=\frac{\eta_0}{[1+(\tau\gamma)^2]^{\frac{1-n}{2}}} \tag{2}$$

式中：η_0——零切黏度，Pa · s；τ——松弛时间，s；n——非牛顿指数。

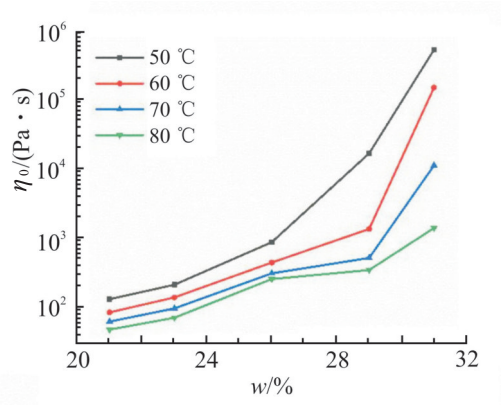


Fig. 3 Zero shear viscosity of PAN/DMSO solutions with different mass fractions at different temperatures

以$\ln\eta_0$对$1000/T$作图，如Fig.4(a)所示，从图中可以看到，对于21%~26%的PAN/DMSO溶液，$\ln\eta_0$与$1000/T$的关系在整个温度范围内都可以用一条直线拟合，而29%和31%的PAN/DMSO溶液在温度较低(t=50 ℃)时偏离了线性关系，不再符合Arrhenius方程(式(3))，表明体系不再是均一的溶液体系。

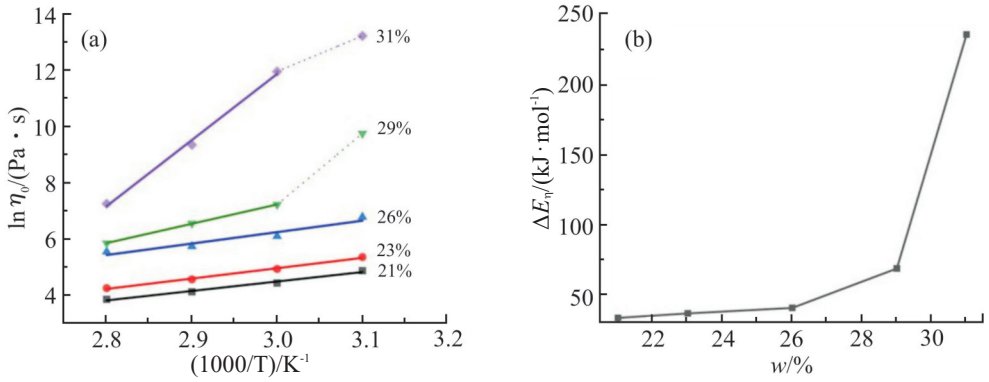


Fig. 4 (a) lnη₀~1000/T curves for PAN/DMSO solutions with different mass fractions; (b) viscous flow activation energy versus PAN/DMSO solution mass fraction

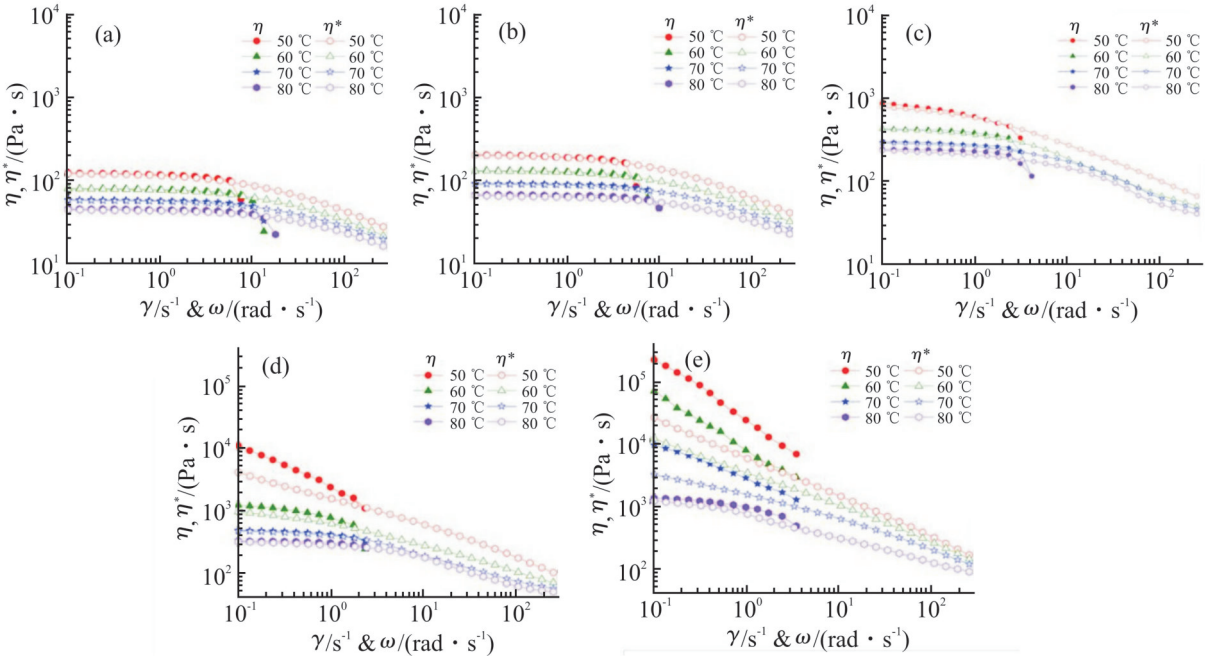


Fig. 5 Comparison of steady-state viscosity and complex viscosity of PAN/DMSO solutions with different mass fractions at different temperatures

(a): 21%; (b): 23%; (c): 26%; (d): 29%; (d): 31%

$$\eta_0 = A \cdot \exp\frac{\Delta E_\eta}{RT} \tag{3}$$

式中：A——指前因子；ΔE_η——黏流活化能，kJ/mol；T——绝对温度，K；R——气体常数，8.314 J/(mol·K)。

根据 Fig.4(a) 中的线性部分的斜率可以求出 ΔE_η。PAN/DMSO 纺丝液浓度对纺丝液 ΔE_η 的影响如 Fig.4(b)所示。PAN/DMSO 溶液质量分数在 21%，23%和 26%时，溶液浓度对 ΔE_η 的影响较小，随着浓度升高，ΔE_η 略有增大；然而当 PAN/DMSO 质量分数达到 29%和 31%时，溶液 ΔE_η 显著增大，说明此时溶液黏度对温度的依赖性较强。

2.2.2 不同浓度 PAN/DMSO 溶液的稳态黏度与复数黏度：Cox 等[12]在研究高分子熔体和溶液流变性质时发现，溶液表观黏度随剪切速率的变化曲线与溶液复数黏度随角频率的变化曲线能够重合，并提出了 Cox-Merz 规则，如式(4)所示。

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| = \sqrt{[(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]_{\omega=\dot{\gamma}}} \tag{4}$$

不同浓度的 PAN/DMSO 溶液在不同温度时的稳态黏度与动态复数黏度的对比曲线如 Fig.5 所示。21%~26%的 PAN/DMSO 溶液在剪切速率和角频率较低的条件下，溶液的稳态表观黏度和动态复数黏度曲线基本能够完全重合，符合 Cox-Merz 规则，即

Tab. 1 Chemical gel content in PAN/DMSO solution with different mass fractions

Solution mass fraction/%	21	23	26	29	31
Chemical gelation content/%	0	0	0	0	21.3

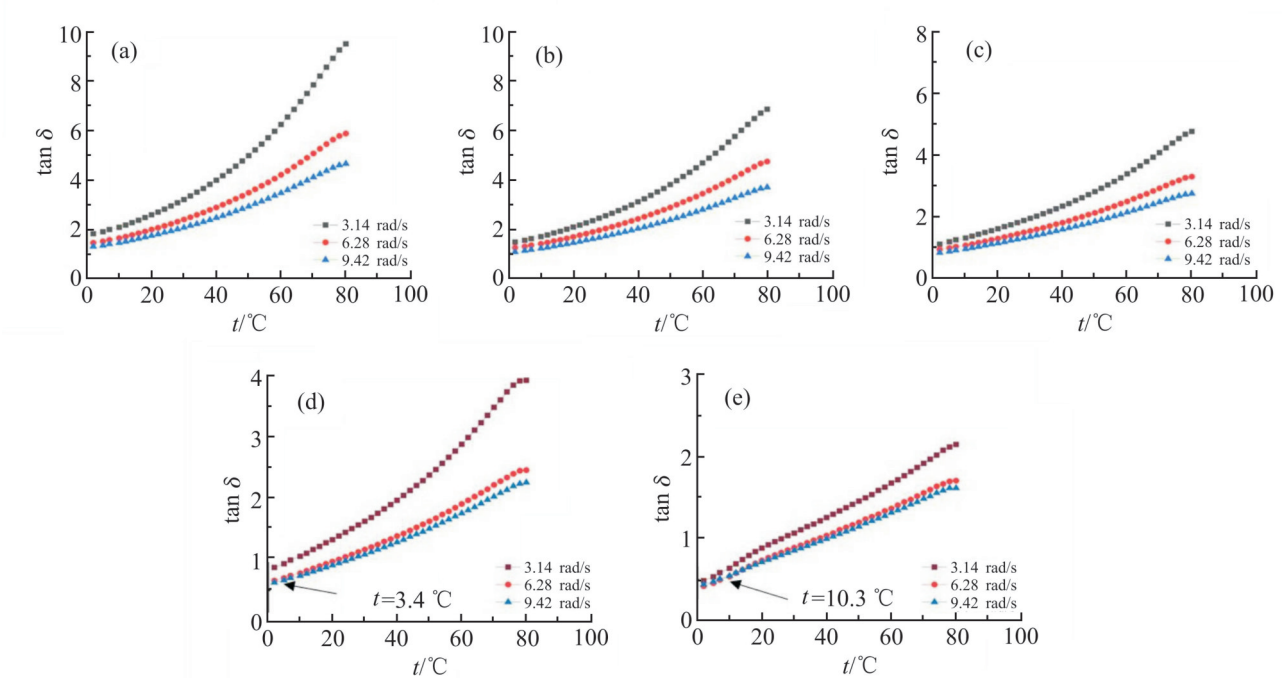


Fig. 6 tanδ of PAN/DMSO solutions with different mass fractions at different angular frequencies relation to temperature
(a): 21%; (b): 23%; (c): 26%; (d): 29%; (d): 31%

$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$，说明在此条件下溶液是均匀稳定的。随着剪切速率和角频率的增加，2条曲线的关系开始偏离Cox-Merz经验公式，主要原因是，随着剪切速率的增大，溶液出现切力变稀的情况，所以表观黏度降低较多；而动态扫描是在线性黏弹区内进行的，所以当角频率增大时，分子链之间的缠结没有被破坏，复数黏度的下降并不明显，最终导致$\eta(\dot{\gamma}) < |\eta^*(\omega)|$。而29%和31%的PAN/DMSO溶液在温度较低（29% PAN/DMSO溶液在50 ℃和60 ℃，31%的PAN/DMSO溶液在50 ℃，60 ℃和70 ℃条件下）、剪切速率极低的条件下便出现了稳态黏度与动态复数黏度曲线偏离的情况，且偏离趋势为$\eta(\dot{\gamma}) > |\eta^*(\omega)|$。一般情况下，聚合物溶液复数黏度小于稳态黏度的情况出现较少。Zhang等[13]的研究中提到，产生$\eta(\dot{\gamma}) > |\eta^*(\omega)|$这种偏离的原因可能是溶液中聚合物形成了两相结构、微相分离及分子链的缠结。这种现象对温度和浓度的依赖性较大，Fig.5(d)和Fig.5(e)中曲线稳态黏度与复数黏度都出现了较为明显的偏移，且浓度越高、温度越低偏移程度越大。在PAN/DMSO浓溶液体系中，可能是由于温度的降低导致PAN出现凝胶化行为，即在没有冻结的液相区，微胶粒子充当了PAN富集相区域的结合点，形成了凝胶网络结构，发生了液-液相分离[14]，而当温度升高时，这些凝胶可以从凝胶态转变成溶液状态，表现为在较低剪切变形速率下，稳态黏度与动态复数黏度的关系基本符合Cox-Merz规则。

Winter等通过实验的方法建立了确定凝胶温度点的流变学方法[15,16]，以判断溶液是否发生了凝胶化。为了验证PAN/DMSO溶液是否发生凝胶转变，在0~80 ℃范围内进行了温度扫描，得到多个角频率下的tanδ-t曲线，多条曲线若存在交点则发生了凝胶转变，交点所对应的温度即为凝胶温度点。从Fig.6中可以看出，21%~26%的PAN/DMSO溶液在不同频率下的tanδ-t曲线没有交点，即在此温度范围内，PAN/DMSO溶液未发生凝胶转变。而29%的

PAN/DMSO溶液,在t=3.4 ℃时,tanδ-t曲线出现了交点,31%的PAN/DMSO溶液,在t=10.3 ℃时,tanδ-t曲线出现了交点,可以认为其在低温时发生了凝胶转变。

凝胶可以分为化学凝胶和物理凝胶2类,化学凝胶是由共价键形成的网络结构,而物理凝胶是利用分子间作用力形成缠结点,物理凝胶是可逆的[17]。为了分析PAN/DMSO溶液所发生的凝胶是物理凝胶还是化学凝胶,将不同浓度PAN/DMSO溶液制成的PAN薄膜除去溶剂并干燥后溶于DMF中。不同浓度PAN/DMSO溶液的凝胶化程度见Tab.1。21%~29%的PAN/DMSO溶液所制成的PAN薄膜能够完全溶解在DMF中,而31%的PAN/DMSO溶液所制成的PAN薄膜未完全溶解在DMF中,有白色絮状物存在,因此,31%PAN/DMSO溶液的凝胶现象可能是化学凝胶。将白色絮状物过滤出来后称重,由式(1)可以得到31%PAN/DMSO溶液中发生化学凝胶部分是总质量的21.3%。

3　结论

为了获得适用于连续化纺丝的高浓度PAN/DMSO溶液,本文制备了质量分数21%~31%的高浓度PAN/DMSO溶液,系统研究了PAN/DMSO溶液的黏弹特性和稳定性。采用水相沉淀法制备的黏均分子量为7.6×10^4的PAN在DMSO中进行溶解,溶液质量分数可达31%,高于通常溶液聚合一步法的27%浓度。21%~26%的PAN/DMSO溶液在纺丝温度下是均匀稳定的;而29%和31%的PAN/DMSO溶液呈现非均相特征,发生了低温凝胶转变,并且2种溶液分别形成了物理凝胶和化学凝胶。基于高浓度纺丝液中PAN分子链相互作用的变化规律,说明当纺丝液质量分数高于29%时,PAN分子间的物理缠结点向共价键转变。因此,采用水相沉淀法并将溶液质量分数控制在29%以下可以获得均匀稳定的高浓度PAN/DMSO纺丝液,为提高高品质碳纤维原丝的可纺性提供了参考。

参考文献:

[1] Banaie K, Mirjalili M, Eslami- Farsani R. The study of the correlation between ascending and descending rates of the imposed specific stress and transposition of chemical reactions during PAN precursor fibers stabilization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018,156: 234-244.

[2] Ahn H, Yeo S Y, Lee B S. Designing materials and processes for strong polyacrylonitrile precursor fibers [J]. Polymers, 2021, 13: 2863.

[3] 王春华, 樊亚玲, 陈肖寒, 等. 聚丙烯腈纳米纤维膜连续预氧化碳化过程中的结构性能演变[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 102-108.
Wang C H, Fan Y L, Chen X H, *et al*. Structure and properties evolution of polyacrylonitrile nanofiber films during continuous preoxidation carbonization [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 102-108.

[4] 朱镇, 何州文, 白会涛, 等. 牵伸对聚丙烯腈纤维晶态结构的影响及调控[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(10): 50-53.
Zhu Z, He Z W, Bai H T, *et al*. Effect and regulation of drafting on crystal structure of polyacrylonitrile fibers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(10): 50-53.

[5] Zhu X, Yin X, Zhang Y, *et al*. Characteristics of polyacrylonitrile solutions and fibers varied with the dissolution process in ionic liquid [J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55: 558-564.

[6] Lee M, Jeong M U, Kim H J, *et al*. Temperature-dependent dilute solution properties of polyacrylonitrile in N,N- dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2021, 729: 27-32.

[7] Wu W L, Yu B W. Influencing factors of polyacrylonitrile solution preparation for carbon fiber [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47: 62-66.

[8] 邢洋洋, 王冲, 付中禹, 等. PAN链缠结的影响因素及其对PAN/DMSO溶液流变行为的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(4): 1-5.
Xing Y Y, Wang C, Fu Z Y, *et al*. Influence factors of PAN chain entanglement and its effect on rheological behavior of PAN/DMSO solution [J]. China Plastics, 2020, 34(4): 1-5.

[9] 王贺团,史纪友,肖士洁,等. DMSO和NaSCN水溶液对PAN原液流变性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(3): 34-37.
Wang H T, Shi J Y, Xiao S J, *et al*. Effect of DMSO and NaSCN aqueous solutions on rheological properties of PAN stock solution [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(3): 34-37.

[10] 姚烛威. 聚丙烯腈的二甲基亚砜溶液凝胶化成纤过程相转变研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
Yao Z W. Study on phase transformation of dimethyl sulfoxide solution during gelation of polyacrylonitrile [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.

[11] Brunchi C, Bercea M, Morariu S. Viscometric and rheological study of polyacrylonitrile solutions [J]. E-Polymers, 2009, 65: 1-10.

[12] Cox W, Merz E. Correlation of dynamic and steady flow viscosities [J]. Journal of Polymer Science, 1958, 28: 619-622.

[13] Lue A, Zhang L. Rheological behaviors in the regimes from dilute to concentrated in cellulose solutions dissolved at low temperature [J]. Macromolecular Bioscience, 2009, 9: 488-496.

[14] Tan L, Chen H, Pan D, *et al*. Investigation into the gelation and crystallization of polyacrylonitrile [J]. European Polymer Journal. 2008, 45: 1617-1624.

[15] Winter H, Chambon F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point [J]. Journal of Rheology, 1986, 30: 367-382.

[16] Chambon F, Winter H. Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry [J]. Macromolecules, 1987, 31: 683-697.

[17] 王艳菲，宁炜，张若愚，等. 温度对PAN-DMSO-H2O体系凝胶化行为的影响[J]. 合成纤维, 2014, 43(5): 1-5.
Wang Y F, Ning W, Zhang R Y, *et al*. Effect of temperature on gel behavior of PAN- DMSO- H_2O system [J]. Synthetic Fiber in China, 2014, 43 (5): 1-5.

Homogeneousness and Stability of High Concentration Polyacrylonitrile / Dimethyl Sulfoxide Solution Based on Rheological Properties

Huijie Wang[1], Shuqian He[1], Hongfei Ge[1], Zhigang Shen[2], Yue Zhang[1], Yumei Zhang[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Fiber Material Modification, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Sinopec Shanghai Petrochemical Research Institute, Shanghai 201208, China*)

ABSTRACT: Increasing the concentration of polyacrylonitrile (PAN) spinning solution can not only improve the spinning efficiency, but also the ability of the filament to withstand tension during spinning, which is expected to improve the structural compactness and mechanical properties of fibers. However, the increase in concentration will affect the stability and spinnability of PAN solution. Therefore, polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide (PAN/DMSO) solutions with a concentration of 21%~31% were prepared and the relationship between the concentration of PAN/DMSO solution and its uniform stability was assessed by rheological properties. The results show that PAN with the viscosity-average molecular weight of 7.6×10^4 which was prepared by the aqueous precipitation method has a strong solubility when dissolved in DMSO, and the solution concentration can reach 31% after full dissolution. The steady-state apparent viscosity and dynamic complex viscosity curves of PAN/DMSO solution with concentration of 21%~26% at low frequency are basically consistent, and there is no gel transition in the temperature range of 0~80 ºC, indicating that the PAN/DMSO solutions with concentrations of 21%~26% are homogeneous and stable. However, 29% and 31% PAN/DMSO solutions have high viscoelasticity, and the low-temperature gel transformation occurs at 3.4 ºC and 10.3 ºC respectively, showing the characteristics of heterogeneous solution, in which the 31% PAN/DMSO solution produces chemical gel. Therefore, considering the homogeneousness and stability of spinning solution, it is recommended that the concentration of PAN/DMSO solution should be controlled below 29%.

Keywords: polyacrylonitrile; dimethyl sulfoxide; high concentration; rheological properties; gel